

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302914

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C08L 7/00
B60C 1/00
C08K 3/00
C08L 9/00
//(C08K 3/00
C08K 3:04
C08K 3:36
C08K 3:22)

(21)Application number : 11-113722

(71)Applicant : OHTSU TIRE & RUBBER CO LTD :THE

(22)Date of filing : 21.04.1999

(72)Inventor : NAGAE AKINORI

(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber composition for tire having improved $\tan \delta$ in a wide temperature range from a low temperature zone to a high-temperature zone, covering reduction in dry grip performances especially caused by silica compounding and having excellent balance of grip performances.

SOLUTION: This rubber composition for tire is obtained by formulating 100 pts.wt. of a natural rubber and/or a diene-based rubber component with 80-120 pts.wt. of a filler composed of silica and carbon black and 10-40 pts.wt. of a metal hydroxide particle having $\leq 30 \mu\text{m}$ average particle diameter. Aluminum hydroxide particle is especially preferable as the metal hydroxide particle. A compounding amount of the silica is especially preferably 20-100 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the rubber component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302914

(P2000-302914A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	
// (C 0 8 K 3/00			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-113722

(22) 出願日 平成11年4月21日 (1999. 4. 21)

(71) 出願人 000103518

オーツタイヤ株式会社

大阪府泉大津市河原町 9 番 1 号

(72) 発明者 長榮 昭憲

大阪府大阪市平野区加美鞍作 2 - 4 - 13

(74) 代理人 100061745

弁理士 安田 敏雄

Fターム(参考) 4J002 AC011 AC031 AC061 AC081

DA037 DE058 DE078 DE098

DE108 DE118 DE138 DE148

DJ016 DJ018 FB096 FD016

FD017 GN01

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 低温域から高温域までの広い範囲にわたる $\tan \delta$ 値を向上させ、特にシリカの配合により起こるドライグリップ性能の低下をカバーする、グリップ性能のバランスがよいタイヤ用ゴム組成物を得る。

【解決手段】 天然ゴム及び／又はジエン系ゴム成分 100 重量部に、シリカ及びカーボンブラックからなる充填剤を 80～120 重量部、平均粒径が 30 μm 以下の金属水酸化物粒子を 10～40 重量部配合する。金属水酸化物粒子としては、水酸化アルミニウム粒子が特に好ましい。また、シリカの配合量は前記ゴム成分 100 重量部に対し、20～100 重量部であることが特に好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分 100 重量部に対し、シリカ及びカーボンブラックからなる充填剤が 80～120 重量部、平均粒径が 30 μm 以下の金属水酸化物粒子が 10～40 重量部配合されていることを特徴とするタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 2】 前記金属水酸化物粒子が水酸化アルミニウム粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載のタイヤ用ゴム組成物。

【請求項 3】 前記シリカの配合量が前記ゴム成分 100 重量部に対し 20～100 重量部であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のタイヤ用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高性能な走行性を要求されるタイヤに好適なゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】タイヤ用ゴム、特にトレッドに用いられるゴムは、乾いた路面、雨天時の路面などの様々な条件下で高いグリップ力を有し、良好な操縦性、高度な走行性を維持することが要求されている。そのため、従来から様々な手段が提案され、採用されてきた。例えば、ポリマー成分のスチレン含有量を高めて、ゴムのガラス転移点を高温側にシフトさせ、高温での $\tan \delta$ を向上させることにより、特にドライ路面でのグリップ力（ドライグリップ性能、以下同様）を高める方法が挙げられる。この他にも、カーボンブラックやオイルを高充填配合することによりヒステリシスロスを高め、高グリップ性能を得る方法等も採用されている。

【0003】また、シリカを充填配合し、0℃付近での $\tan \delta$ 値を高めることにより、特にウェット路面におけるグリップ力（ウェットグリップ性能、以下同様）を高める方法も、広く採用されているものである。これらの従来技術に関しては、例えば特開平 7-1908 号公報等に開示され、すぐれた効果をあげている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の従来例には次のような問題点がある。ポリマーのスチレン含有量を高めてトレッドゴムのグリップ力を全体として改良する方法は、そのみでは、様々な状態の路面において高いグリップ性能を発揮するには未だ不十分である。一方、カーボンブラックやオイルの高充填配合は、加工性等に問題がでて好ましいものではない。また、ウェットグリップ性能を向上させるために配合されるシリカは、ときとしてゴム組成物のドライグリップ性能を低下させる場合がある。このような現象は、グリップ性能にかたよりのあるバランスの悪いゴム組成物となってしまう、様々な路面に適したグリップ力を備えたタイヤを形成す

ることはできない。

【0005】本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであってその目的とするところは、低温域から高温域までの広い範囲にわたる $\tan \delta$ 値を全体的に向上させて、シリカの配合により起こるドライグリップ性能の低下をカバーし、ドライ及びウェットグリップ性能の双方を兼ね備えた、グリップ性能のバランスが良いゴム組成物を提供することにある。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明においては以下の手段を採用した。すなわち、本発明に係るタイヤ用ゴム組成物は、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分 100 重量部に対し、シリカ及びカーボンブラックからなる充填剤が 80～120 重量部、平均粒径が 30 μm 以下の金属水酸化物粒子が 10～40 重量部配合されていることを特徴とする。また、前記金属水酸化物粒子が水酸化アルミニウム粒子であることが好ましい。更に、前記シリカの配合量が前記ゴム成分 100 重量部に対し 20～100 重量部であることが好ましい。

【0007】

20 【発明の実施の形態】本発明のタイヤ用ゴム組成物に用いるゴム成分は、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムである。前記ジエン系合成ゴムとしては、BR、IR、SBR 等が挙げられるが、SBR はゴムのグリップ力向上に大きく貢献するため、特に好ましい。SBR は、ゴム成分 100 重量部中 80 重量部以上混合されることが好ましい。また、SBR 中のスチレン含有量は、SBR の 30～45 重量%（wt%、以下同様）であることが好ましい。これらの条件を満たすと、得られるゴム組成物のグリップ性能をより向上させることができるためである。SBR は、溶液重合 SBR、乳化重合 SBR のいずれをも問わず、適宜選択することができる。

30 【0008】上記ゴム成分に、充填剤としてシリカ及びカーボンブラックを混合する。充填剤の配合量は、ゴム成分 100 重量部に対し、80～120 重量部である。また、そのうちシリカは、20～100 重量部であることが好ましく、更には 30～50 重量部であることが好ましい。シリカの配合量が少量であるとウェットグリップ性能が得られず、また多量に配合すると加工性が悪くなり、耐摩耗性も低下するため好ましくないためである。更に、シリカは BET 法による比表面積が 120～200 m^2/g であることが好ましい。比表面積が 200 m^2/g を越えるとゴム練り加工性が悪くなり、また、比表面積が 120 未満であると耐摩耗性が低下するため好ましくない。

50 【0009】上記の 120～200 m^2/g の範囲内であれば、シリカがシランカップリング剤を介してゴムと十分に結合し、加工性及び耐摩耗性を損なうことなく、良好なウェットグリップ性能が得られる。なお、カーボ

ンブラックの種類・性質等関しては特に限定されることはなく、適宜選択して使用することが可能である。シリカと共に配合するシランカップリング剤は、先述のゴム成分100重量部に対し、前記シリカの配合量の5～20wt%を配合することが好ましい。この範囲内であれば、配合したシリカはゴムと十分に結合することができる。更に、前記範囲のうち、特に10wt%前後、具体的には10～15wt%が好ましい。

【0010】用いるシランカップリング剤の種類・性質等に関しては、特に限定されることはない。コストや加工性等を考慮して、適宜選択可能である。上述の組成成分に加えて、更に金属水酸化物粒子を配合する。金属水酸化物粒子を配合するのは、低温域から高温域に至る広範囲において、ゴム組成物のtanδ値を向上させるためである。先述したように、ゴム組成物のtanδ値は、ゴム成分の選択やシリカの配合により向上させることができるが、これらの手段のみでは未だ十分な向上にはなっていない。本発明者らは、これらの組成成分の他に、tanδ値を向上させることができる成分について鋭意検討した結果、金属水酸化物粒子がtanδ値の向上に特に効果的であることを見いだした。金属水酸化物粒子は、低温域から高温域までの広範囲にわたるtanδ値を向上させることができる。tanδ値を向上させるゴム成分(SBR等)を増加すると、加工性が悪化する、高硬度になる等の不都合が生じてしまう。金属水酸化物粒子の配合はゴム組成物の物性を大きく変化させることがないため、上述の問題を引き起こすことはなく、またtanδ値向上の効果は先述のSBRよりも大きいため好ましい(後述の比較例1と、実施例1～4との比較により判明するものである)。

【0011】金属水酸化物粒子の配合量は、ゴム成分100重量部に対し10～40重量部であることが好ましい。10重量部未満であればtanδ値の向上は不十分であり、また40重量部を越えて配合するとゴム組成物の耐摩耗性が低下する傾向にあるためである。上記範囲のうち15～25重量部が特に好ましい。更に、金属水酸化物粒子の平均粒径は30μm以下である。平均粒径

が30μmを越えると耐摩耗性が低下するため、好ましくない。平均粒径は、20μm以下が特に好ましい。

【0012】シリカの配合は、ゴム組成物の0℃付近のtanδ値を向上させる一方、高温域でのtanδ値を低下させてしまう傾向にある。金属水酸化物粒子は、ゴム組成物の、低温域から高温域に至る広範囲でのtanδ値を全体的に向上させ、シリカによる高温域でのtanδ値の低下を補うことができるものである。上述の金属水酸化物粒子に適する金属としては、Zn、Ti、Si、Fe、Co、Al、Ca、Na、Cr、Mg等が挙げられる。このうち、特にアルミニウムが好ましい。水酸化アルミニウム粒子は、ゴム組成物の0℃付近から80℃付近のtanδ値の向上に特に有効であり、シリカ配合によるドライグリップ性能の低下をカバーし、ウェット、ドライ双方のグリップ性能に優れるバランスのよいゴム組成物を得ることができるからである。

【0013】次に、上述の組成成分を所定の配合量で配合し、加硫して本発明に係るタイヤ用ゴム組成物を得た(実施例1～4)。また、組成成分の配合量が、上述の所定範囲外のゴム組成物(比較例1～9)も同様に作製した。実際に使用した具体的な組成成分を以下に示す。

(1) ゴム成分：SBR(スチレン含有率が35wt%)

(2) カーボンブラック：カーボンN110

(3) シリカ：VN3(商品名、デグサ社製)

(4) シランカップリング剤：Si69(商品名、デグサ社製)

(5) 水酸化アルミニウム

A：平均粒径0.6μm

B：平均粒径24μm

C：平均粒径35μm

D：平均粒径55μm

実施例1～4については表1に、比較例1～9については表2に示す。

【0014】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組成成分	SBR	100	100	100	100
	カーボンN110	55	55	55	55
	シリカ	45	45	45	45
	シランカップリング剤	4.5	4.5	4.5	4.5
	アロマオイル	80	80	80	80
分	水酸化アルミ				
	A (0.6 μ m)	10	20	40	—
	B (2.4 μ m)	—	—	—	20
	C (3.5 μ m)	—	—	—	—
	D (5.5 μ m)	—	—	—	—
物性評価	$\tan \delta$ (0℃)	101	103	104	103
	$\tan \delta$ (75℃)	115	118	109	109
	耐摩耗性	96	94	90	90

※配合量の単位は重量部である。

※物性評価は、比較例1を基準値100とした指数評価である。

※水酸化アルミA～Dの()内は、それぞれの平均粒径である。

【0015】

20【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
組成成分	SBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンN110	55	55	55	55	55	65	55	55	5
	シリカ	45	45	45	45	45	18	23	68	105
	シランカップリング剤	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	1.8	2.3	6.8	10.5
	アロマオイル	80	80	80	80	80	80	80	80	80
分	水酸化アルミ									
	A (0.6 μ m)	—	5	—	—	—	5	5	5	5
	B (2.4 μ m)	—	—	50	—	—	—	—	—	—
	C (3.5 μ m)	—	—	—	20	—	—	—	—	—
	D (5.5 μ m)	—	—	—	—	20	—	—	—	—
物性評価	$\tan \delta$ (0℃)	100	100	102	101	100	95	95	102	105
	$\tan \delta$ (75℃)	100	99	100	102	99	95	98	98	92
	耐摩耗性	100	98	83	88	80	98	96	94	90

※配合量の単位は重量部である。

※物性評価は、比較例1を基準値100とした指数評価である。

※水酸化アルミの()内はそれぞれの平均粒径である。

【0016】評価は、0℃及び75℃における $\tan \delta$ 値の測定、及び耐摩耗性の測定により行った。 $\tan \delta$ 値の測定は、岩本式粘弾性スペクトルメーターによるもので、初期歪み10%、動的歪み2%、周波数10Hzで測定した。また、耐摩耗性は、ランボーン試験機によるもので、スリップ30%で測定した。評価は、比較例1の評価を基準値100とする指数評価により行った（比較例1は、水酸化アルミニウム粒子を一切配合しない従来の配合例である）。耐摩耗性に関しては、90以上を許容範囲内とした。

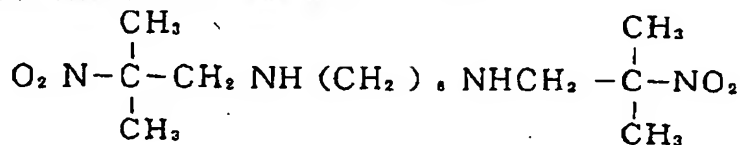
【0017】水酸化アルミニウム粒子の配合量が10重量部未満であると、75℃における $\tan \delta$ 値の向上は

なく、ドライグリップ性能は改善されない（比較例2）。また、40重量部を越える配合量であれば、耐摩耗性が大きく低下してしまう（比較例3）。更に、配合する水酸化アルミニウム粒子の平均粒径が30 μ mを越えても、耐摩耗性が大きく低下する（比較例4、5）。また、水酸化アルミニウム粒子の配合条件が好適であっても、その他の組成成分の条件を満たさない場合は、 $\tan \delta$ 値の低下を引き起こす（比較例6～9）。具体的には、充填剤の配合量が所定範囲内であっても、シリカの配合量が20重量部未満の場合は、0℃の $\tan \delta$ 値が低下し、ウェットグリップ性能が低下してしまう（比較例6）。また、シリカの配合量が所定範囲を超えた場

合は、0℃におけるtanδ値が優れるが、これと比較すれば75℃におけるtanδ値は大幅に低下する。更に、耐摩耗性も低下する（比較例9）。

【0018】一方、シリカの配合量が所定範囲内であっても、カーボンブラックとの合計量（充填剤としての配合量）が所定範囲外であると、耐摩耗性が低下したり、ドライグリップ又はウェットグリップのどちらか一方が劣るという、バランスの悪いグリップ性能を持つゴム組成物になったりして、好ましくない（比較例7、8）。上述の比較例に対し、実施例1～4は、上述のような問題は発生しない。75℃におけるtanδ値が大きく向上しているところから、シリカの配合により引き起こされる、高温域でのtanδ値の低下は十分に防止されていることがわかる。また、0℃におけるtanδ値、75℃におけるtanδ値がともに向上し、ウェットグリップ性能とドライグリップ性能の双方が改善された、グリップ性能のバランスが良いタイヤ用ゴム組成物が得られる。

【0019】なお耐摩耗性は、金属水酸化物粒子を配合すれば、金属水酸化物粒子を配合しない場合と比較して多少下がるものであるが、指数評価が90以上を許容範囲内とした。また、表1及び表2にすべて表記してはいないが、上述した諸成分の他、アロマオイル、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤等の各種の添加剤を、適宜選択*



【0023】上記化合物は、スチレン含有量が25～60wt%のSBR100重量部に対し、0.5～2.0重量部配合するのが適当である。0.5重量部未満であると熱ダレ防止効果は得られず、また2.0重量部を越えて配合しても、それ以上の熱ダレ効果は得られないからである。上記範囲内のうち、1.0～1.5重量部が特に好ましい。なお、SBRは溶液重合SBR、乳化重合SBRのいずれであても構わない。スチレン含有量が上述の範囲内であるのは、得られるゴム組成物のグリップ性能及び加工性の観点からみて、上記範囲内が好まし

*し配合することができる。配合量についても、適宜調節可能なものである。上述のようにして得られるゴム組成物により直接トレッドを成形してもよいし、既に成形されているタイヤトレッドの表面に、当該ゴム組成物により作製されたゴムシート等を張り付ける等の手段により、タイヤトレッドに用いても構わない。またこのゴム組成物は、タイヤのトレッド部以外の部分に用いることも、もちろん可能である。

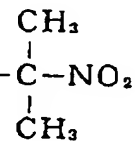
【0020】上述のタイヤ用ゴム組成物の改良は、つまりはタイヤ用ゴム組成物が高ヒステリシスロスを獲得することによるものである。このような高ヒステリシスロスを有する配合は、特に高速走行中に要求される、高グリップ性能を満足するものである。

<他の開示>上述のような高速走行においては、タイヤトレッド内部に熱が発生しやすい。この熱により、トレッドを構成するゴム本来の結合状態が悪化してしまい、グリップ力の低下や操縦安定性の低下を生じてしまう（このような現象を熱ダレと呼ぶ、以下同様）。

【0021】かかる問題を防止するため、本発明者らは、ゴム成分にN、N'-ビス（2-メチル-2-ニトロプロピル）1、6-ヘキサジアミンを配合することを見いだした。上記物質の構造式を以下に示す。

【0022】

【化1】



いたためである。スチレン含有量が25wt%未満であれば十分なグリップ性能は得られず、また60wt%を越える場合は加工性が悪化するのである。

【0024】実際に上述の所定範囲内で各組成成分を混合し、熱ダレ防止性能を具備するゴム組成物を得た（配合例1～3）。また、上述の条件を満たさないゴム組成物も同時に作製した（配合例4、5）。これらの詳細な配合内容を表3に示す。

【0025】

【表3】

		配合例1	配合例2	配合例3	配合例4	配合例5
組成成分	SBR	100	100	100	100	100
	カーボンN110	100	100	100	100	100
	アロマオイル	80	80	80	80	80
	N,N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)1,6-ヘキサジアミン	0.5	1.5	2.0	—	2.5
	硫黄	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	加硫促進剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
物性評価	$E'_{-1} / E'_{-2} \times 100 (\%)$	42	45	48	40	48
	$\tan \delta (80^\circ\text{C})$	0.301	0.305	0.302	0.311	0.298
	ラップタイムA (5~10Lap)	1'32"99	1'33"04	1'33"55	1'32"98	1'34"21
	ラップタイムB (20~30Lap)	1'34"55	1'33"99	1'34"30	1'35"45	1'35"01
	タイム差 (B-A)	1"56	0"95	0"75	2"47	0"80

【0026】物性評価の詳細は、以下に示す。

(1) $(E'_{-1} / E'_{-2} \times 100)$ 値: E'_{-1} は、80℃での複素弾性率、 E'_{-2} は25℃での複素弾性率である。 E' 値が大きいと、タイヤの剛性が大きいことを意味する。 $(E'_{-1} / E'_{-2} \times 100)$ 値が高いと、25℃での剛性に対する、80℃での剛性の保持率が良く、熱ダレが改善されていると判断した (単位は%)。なお上記数値は、岩本式粘弾性スペクトルメーターを用い、初期歪み10%、動的歪み2%、周波数10Hzの条件で測定した。

(2) ラップタイム: サーキットによる連続走行で5~10Lapの平均ラップタイム(A)と、20~30Lapの平均ラップタイム(B)を測定し、B-Aを表示した。ラップタイムの差(タイム差)が小さいほど、熱ダレが改善されていると判断した。

【0027】配合例4のように、N, N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)1,6-ヘキサジアミンを全く配合しない場合は、タイム差が2"47と大きいものとなっている。N, N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)1,6-ヘキサジアミンを配合しても、その配合量が所定範囲を越えていると、タイム差*

は小さいが80℃における $\tan \delta$ 値が低下し、ドライグリップ性能が低下するため、好ましくない(配合例205)。配合例1~3に関しては、N, N'-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)1,6-ヘキサジアミンの配合量を所定範囲内で増加していくに従い、 E'_{-1} / E'_{-2} の値は上昇し、タイム差は縮まっており、熱ダレ改善効果が見られることがわかる。

【0028】なお、配合例1~5には、表3に示す組成成分の他に老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸等の成分を配合しても構わない。これらの配合量も、適宜調節可能なものである。

【0029】

【発明の効果】本発明のタイヤ用ゴム組成物によれば、シリカが配合されているゴム組成物に金属水酸化物粒子、特に水酸化アルミニウム粒子を配合することで、ゴム組成物の低温、高温双方における $\tan \delta$ 値を全体的に向上させることができる。従って、シリカの配合によるドライグリップ性能の低下をカバーし、ウェット及びドライグリップ性能の双方に優れた、グリップ性能のバランスがよいタイヤ用ゴム組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08K 3:04

3:36

3:22)

識別記号

F I

テーマコード(参考)